Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

# Beiträge zur Kenntniss des Aldehydcollidins.

## Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

**philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau**

zur

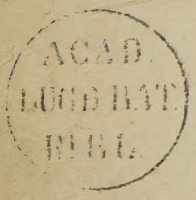
Erlangung der philosophischen Doctorwürde

**Montag, den 5. August 1901, Mittags $11^1/_2$ Uhr**

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

**Walther Castner**



Opponenten:

Dr. phil. **Willy Schönfelder**
cand. phil. **Carl Andree.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Dem Andenken meiner lieben Eltern,

meinen Geschwistern

und meiner lieben Erna

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1900 u. im Wintersemester 1900/1901 im chemischen Institute der kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Dem Direktor dieses Institutes, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

**Professor Dr. A. Ladenburg**

danke ich herzlichst an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die erfolgreiche Unterstützung und die grosse Fürsorge, die er mir gegenüber stets bewiesen.

Auch Herrn Privatdocenten

**Dr. M. Scholtz**

und Herrn Privatdocenten

**Dr. W. Herz**

danke ich bestens für die jederzeit so bereitwillig gegebenen Ratschläge.

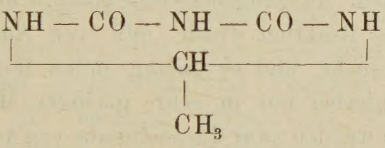
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0113

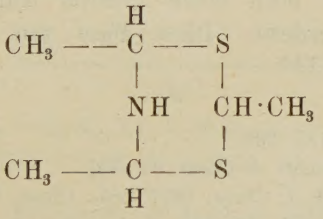
Unter allen Pyridinbasen von der Formel $C_8H_{11}N$ ist das Aldehydcollidin unstreitig die wichtigste, da sie diejenige ist, die synthetisch am leichtesten dargestellt werden kann. Die beste Darstellungsmethode ist die von Dürkopf[1]) 1887, die 1888 von Plath[2]) etwas modifiziert wurde, sie besteht in der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Paraldehyd.

Von älteren Reaktionen, bei denen Aldehydcollidin entsteht, seien hier die folgenden erwähnt.

Im Jahre 1846 beobachteten Liebig u. Wöhler[3]) sowohl beim Erhitzen von Trigensäure



wie auch bei der Destillation von Thialdin[4]) über gelöschten Kalk



[1]) Ber. 20. 444.
[2]) Ber. 21. 3086 u. d. f. S.
[3]) Ann. 59. 296.
[4]) Ann. 61. 1.

das Auftreten einer öligen, flüchtigen Base, die sie nicht untersuchten, aber dem Geruche nach für Chinolin erklärten. Diese Base glaubten Ador und Baeyer[1]) später als Aldehydcollidin erklären zu müssen, und wirklich glückte es im Jahre 1881 Herzig[2]) beim Erhitzen von Trigensäure neben Ammoniak die Entstehung von Collidin nachzuweisen.

Die erste synthetische Darstellung des Aldehydcollidins ist 1857 von v. Babo[3]) ausgeführt worden, der Aldehydammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzte und das Reaktionsprodukt, das Tetracetylammoniumoxydhydrat bei einer bis auf 200° gesteigerten Temperatur destillierte. Ein Jahr später stellten Heintz und Wislicenus[4]) fest, dass beim Erhitzen von Aldehydammoniak im Wasserbade Tetrelallylammoniumoxydhydrat entstünde, das sich bei 180° zersetze und in Ammoniak und eine ölartige Base zerfiele, die ebenfalls von Ador und Baeyer[5]) für Aldehydcollidin erklärt wurde. 1867 erhielt Baeyer[6]), als er Aldehydammoniak mit Harnstoff erhitzte, eine flüchtige, nach Coniin riechende Base, die er, dem Ausgangsmateriale entsprechend, Aldehydin nannte. Diese Reaktion wurde nun von Ador und Baeyer genauer untersucht, und es gelang ihnen festzustellen, dass das Collidin hierbei nur in sehr geringer Menge entstehe. Die Ausbeuten wurden zwar durch Zugabe von Ammoniumacetat zu den Reagentien etwas erhöht, indessen blieben sie aber auch dabei noch so unbedeutend, dass die Darstellung der Base immer noch einen grossen Aufwand an Zeit und Material erforderte. Diese Base von der Formel $C_8H_{11}N$ siedete bei 175°.

---

[1]) Ann. 155. 295.

[2]) Monatschft. f. Chem. 11. 401.

[3]) Jahresb. f. Chem. 1857. 387. Chem. Centr. 1858. 216. Journ f. pract. Chem. 72. 96. 100.

[4]) Pogg. Ann. 105. 577. Jahresb. f. Chem. 1858. 347. Berl. akad. Ber. 1858. 520. Journ. f. pract. Chem. 76 116. Chem. Centr. 1859. 61.

[5]) Ann. 155. 310.

[6]) Ann. Suppl. V. 94.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak stellte Schiff[1]) die Gegenwart mehrerer flüchtiger Basen als Nebenprodukte fest, die er auch unter den Produkten der Destillation des Oxytetraldins, des Tetrelallylammoniumoxydhydrats auffand. Eine genaue Untersuchung konnte Schiff wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht ausführen, glaubte aber, nach ihren Eigenschaften und dem Platingehalte einiger Salze neben anderen Basen auch Collidin annehmen zu können.

Inzwischen waren Ador und Baeyer[2]), von 1868—1870, bemüht, die Reaktion, nach der aus Aldehydammoniak Collidin entsteht, näher zu studieren. Sie stellten mit Sicherheit fest, dass die beim Erhitzen von Aldehydammoniak entstehende flüchtige Base Collidin ist, und wahrscheinlich alle die genannten Forscher diesen Körper unter den Händen gehabt hätten. Die Einführung des Namens Aldehydcollidin leitet sich aus einer Arbeit Baeyers[3]) vom Jahre 1869 her, die auch eine Erklärung dieser Reaktion enthält. Er glaubt annehmen zu müssen, dass zunächst zwei Aldehydmoleküle unter Wasserverlust zu Crotonaldehyd zusammentreten. Durch Vereinigung mit Ammoniak und weiterem Wasseraustritt entsteht dann der basische Körper $C_8H_{13}NO$, den schon Heintz und Wislicenus als Tetrelallylammoniumoxydhydrat und Schiff als Oxytetraldin in Händen hatten. Das Aldehydcollidin entsteht dann durch weitere Wasserabspaltung.

$$2\,CH_3 \cdot CHO = \underbrace{CH_3 - CH = CH - CHO}_{C_4H_6O} + H_2O$$

$$2\,C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{13}NO + H_2O$$

$$C_8H_{13}NO = C_8H_{11}N + H_2O.$$

Den Siedepunkt korrigierte er jetzt zu 178—180°.

---

[1]) Ann. Suppl. VI. 19.
[2]) Ann. 155. 294.
[3]) Ber. 2. 398.

Dieselben beiden Forscher[1]) brachten dann 1870 die Mitteilung, dass man günstigere Resultate bezüglich der Ausbeute an Collidin erzielen könne, wenn man das Schiff'sche Verfahren in folgender Weise modifizierte[2]):

Aldehydammoniak wird mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols im Bronzedigestor im Oelbade zwölf Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdämpfen destilliert, die Base durch das Platinsalz gereinigt, so dass man schliesslich eine farblose, beim Stehen sich nicht mehr verändernde Base erhält, die bei 176° siedet.

In demselben Jahre veröffentlichte Kraemer[3]) eine Synthese des Aldehydcollidins, bei der er vom Aethylidenchlorid ausging und dasselbe mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak erhitzte und zwar zwölf Stunden lang auf 160°. Er gab für die Bildung des Collidins die Erklärung, dass unter Austritt von fünf Molekülen Salzsäure vier Moleküle Aethylidenchlorid zusammentreten, und dann Ammoniak auf das so gebildete $C_8H_{11}Cl_3$ einwirke:

$$4C_2H_4Cl_2 = C_8H_{11}Cl_3 + 5HCl$$
$$C_8H_{11}Cl_3 + NH_3 = C_8H_{11}N + 3HCl$$

Der Siedepunkt der so erhaltenen Base lag bei 180—182°, sie wurde von Kraemer für identisch mit Baeyers Aldehydcollidin erklärt. In gleicher Weise gelangte Tawildarow[4]) 1873 zum Aldehydcollidin, dadurch dass er Aethylenbromid mit Ammoniak zehn Stunden lang auf 125—140° erhitzte.

1875 nahmen Wurtz's[5]) Studien über das Aldol ihren Anfang, besonderes Interesse verwandte er auf die Zersetzung

---

[1]) Ann. 155. 295.
[2]) Ann. Suppl. VI. 10.
[3]) Ber. 3. 262.
[4]) Ber. 6. 1459. C. Ann. 176. 15.
[5]) Compt. rend. 88. 940 Ber. 12. 1710.

von Aldolammoniak. Seine wichtigsten Arbeiten bezüglich des Aldehydcollidins waren die, dass er wässriges Ammoniak bei 100° auf Aldol einwirken liess, oder Aldolammoniak der trockenen Destillation im Ammoniakstrome unterwarf. In beiden Fällen isolierte er eine Base von der Formel $C_8H_{11}N$, die er später — 1879 — für Aldehydcollidin erklärte. Gleichzeitig gab er eine Erklärung des Vorganges in der Weise, dass er annahm, dass das Aldol zuerst in Crotonaldehyd übergınge, aus dem dann mit Ammoniak das Schiff'sche Oxytetraldin entstünde. Aus diesem aber entsteht (s. o.) durch Wasserabspaltung Aldehydcollidin.

Das aus Aethylidenbromid dargestellte Aldehydcollidin behandelte Ladenburg[1]) im Jahre 1881 mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 140°. Er stellte fest, dass keine Reduktion eingetreten war, sondern eine Anlagerung von $J_2$ an das jodwasserstoffsaure Salz resultierte, so dass er einen Körper $C_8H_{11}N\cdot HJ\cdot J_2$ Collidinperjodid erhielt, der in schönen, grossen, braunblauen Prismen krystallisierte, und aus dem durch Destillation mit Kali Collidin regeneriert werden konnte.

Es seien hier noch einige Methoden Hofmanns[2]) zur synthetischen Darstellung des Aldehydcollidins erwähnt, die jedoch im wesentlichen den älteren Verfahren analog sind: Er behandelte Glycol mit trockenem Salmiak und gewann dabei Collidin. Die Bildung dieser Base konnte nur dann verständlich erscheinen, wenn man eine Umlagerung des Glycols zu Aldehyd unter Wasserverlust annahm, und weiter dass der entstandene Aldehyd mit Ammoniak zu Collidin zusammentritt. In ähnlicher Weise stellte er das Aldehydcollidin durch Erhitzen von Aethylamin und Aethylidenchlorid, Amylamin und Aethylidenchlorid und Acetamid und Aethylidenchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° dar.

---

[1]) Ber. 14. 232.
[2]) Ber. 17. 1905 u. 1907.

Die Daten über das Aldehydcollidin sind dann von Dürkopf[1]), der das nach der Kraemer'schen Methode dargestellte Collidin untersuchte, teils berichtigt, teils vervollständigt worden. Er giebt den Siedepunkt der Base zu 176°, das spezifische Gewicht derselben bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4°, zu 0,9389 an, ferner konnte er konstatieren, dass die reine Base auch noch nach monatelangem Stehen farblos blieb.

Ehe das Dürkopf'sche Verfahren zur Darstellung des Aldehydcollidins besprochen wird, sei hier noch kurz eine Synthese von Plöchl[2]) erwähnt, nach der sich die Base bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Salmiak bei erhöhter Temperatur bildet.

Im Jahre 1887 gelang es dann Dürkopf[3]) eine modifizierte Darstellungsweise für das Aldehydcollidin aufzufinden, nach der in sehr einfacher Weise grössere Mengen gewonnen werden können. Er liess Aldehydammoniak auf Paraldehyd im Verhältnisse ihrer molekularen Mengen bei 200° auf einander einwirken; wiewohl diese Synthese ganz glatt verläuft, so ist die Entstehung eines α-Methyl-β'-Aethylpyridins nur schwer zu erklären, da keiner der beiden in Reaktion tretenden Körper eine Aethylgruppe enthält. Genau so[4]) wie das auch seinerzeit von Ador und Baeyer (s. o.) geschehen ist, muss man auch in diesem Falle annehmen, dass zwei Moleküle Aldehyd sich unter Wasseraustritt zu Crotonaldehyd kondensieren:

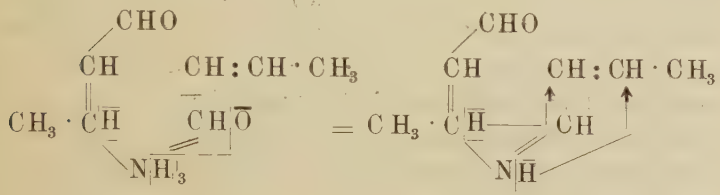
$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 - CH = CH - CHO + H_2O$$

und dass ferner ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Aldehydammoniak unter Wasseraustrit folgendermassen reagieren:

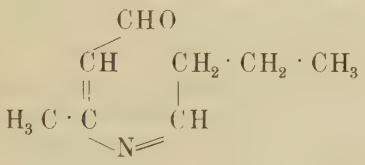
---

[1]) Ber. 17. 1131. Ber. 18. 920. 3432.
[2]) Ber. 20. 722.
[3]) Ber. 20. 444.
[4]) Ber. 21. 296.

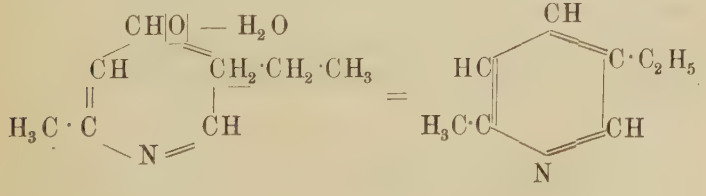
Diese neu entstandenen Moleküle reagieren alsdann in der Weise, dass zunächst doppelte Bindung zwischen Stickstoff- und Aldehydkohlenstoffatom stattfindet und zwar unter Wasseraustritt:



gleich:



Dann gehen der Imidwasserstoff und das Wasserstoffatom der einen CH Gruppe an das Alkyl, wo sich die doppelte Bindung löst, während sich gleichzeitig die frei gewordenen Valenzen sättigen. Nun tritt Ringbildung ein, indem sich das Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen der Propylgruppe zu Wasser vereinigen



Was die Reaktion [1]) selbst anbetrifft, so wurde sie in der Weise ausgeführt, dass ca. 13 gr des Gemenges in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden, und aus dem Reaktionsgemische die Base mit Wasserdämpfen destilliert wurde.

1888 wurde dies Verfahren von Plath [2]) noch dahin abgeändert, dass er zum Erhitzen einen eisernen Autoclaven benutzte, wodurch nicht allein grössere Mengen des Ausgangsmaterials in Arbeit genommen werden konnten, sondern auch ausserdem noch das leider allzu häufig eintretende Springen der Röhren vermieden wurde. Auch ich habe nach dem von Plath angegebenen Verfahren gearbeitet, um mir die erforderlichen Mengen von Aldehydcollidin darzustellen, und habe die Vorzüglichkeit dieses Verfahrens, sowohl was die Ausbeuten, wie auch die Schnelligkeit anbetrifft, in vollstem Masse bestätigt gefunden. —

Nahezu Hand in Hand mit den Untersuchungen, die zur Auffindung einer Methode einer rationellen Collidingewinnung führen sollten, gingen die, die die Erforschung der Constitution und der Eigenschaften dieses interessanten Körpers zum Zwecke hatten. Vor allem andern waren es die Art und die Stellung der Alkylgruppen im Collidinmoleküle, denen eine Reihe wissenschaftlicher Chemiker ein eifriges Studium widmeten. War in dieser Hinsicht völlige Klarheit geschaffen, so liessen sich Schlüsse auf den Grad der Reaktionsfähigkeit der Base machen, und dadurch war dann wieder ein neues, weites Feld der chemischen Arbeit erschlossen. Und wirklich war fast gleichzeitig mit der geeigneten Darstellungsmethode auch die genaue Kenntnis des Collidinmoleküles zum Eigentume unsrer Wissenschaft geworden, so dass die daran anknüpfenden Versuche nichts anderes sind als eine glänzende Bestätigung erstens für den

---

[1]) Schlaugk. Ing. Diss. 9.
[2]) Ing. Diss. 32.

Bau des Collidinmoleküles selbst, und zweitens für seine völlige Analogie mit den übrigen Gliedern der Pyridinreihe.

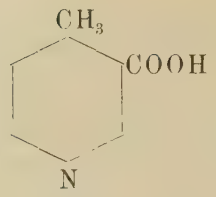
Ador und Baeyer[1]) waren wiederum die ersten, die sich mit der Erforschung des Baues des Collidinmoleküles beschäftigten. Sie setzten die Base der Einwirkung starker Oxydationsmittel aus, hatten aber nur den Erfolg, Produkte zu erzielen, die auf eine völlige Zerstörung der Base schliessen liessen, so dass sie nicht den geringsten Rückschluss auf die Constitution der Base zu machen imstande waren.

Neun Jahre später nahm Wischnegradski[2]) die Versuche dieser seiner beiden Vorgänger wieder auf und machte sie zum Gegenstande seiner Forschung. Er verfuhr dabei folgendermassen: Er versetzte das Aldehydcollidin mit einer fünfunddreissigprozentigen Lösung von Chromsäureanhydrid, zu deren Neutralisation er eine berechnete Menge von Schwefelsäure hinzugefügt hatte. Die Oxydation ging nur sehr langsam und auch nur beim Kochen vor sich. Nach beendeter Reaktion glaubte er eine Methylpyridincarbonsäure — von der Formel $C_8H_7NO_4$ — erhalten zu haben. Aus dieser Säure stellte er das α-Picolin dar und erklärte das Collidin als ein Trimethylpyridin.

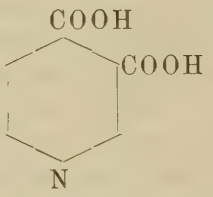
1886 nahm Dürkopf[3]) die Oxydation des Aldehydcollidins wieder auf, in der Erwartung eine Dimethylcarbonsäure darzustellen, die notwendigerweise entstehen musste, wenn das Collidin wirklich ein Trimethylpyridin war. Statt dieser Säure erhielt er aber eine Methylmonocarbonsäure, die ihrem Verhalten nach mit der Homonicotinsäure identisch war.

---

[1]) Ann. 115. 300.
[2]) Ber. 12. 1507.
[3]) Ing. Diss. 28.




Durch weitere Oxydation stellte er auch eine Dicarbonsäure dar, die sich in ihren Eigenschaften, der Cinchomeronsäure anschloss.




Hierdurch hatte er den Nachweis erbracht, dass das Aldehydcollidin kein Trimethyl-, sondern ein Methyl-Aethylpyridin sei.

Die Frage über die Stellung der Alkylgruppen entscheidet Dürkopf durch eine sehr hübsche Ueberlegung. Er sagt nämlich: durch Oxydation von Lepidin entsteht Methylchinolinsäure, aus dieser Homonicotinsäure und endlich Cinchomeronsäure. Diese letztere hat aber die eine Carboxylgruppe in γ,-Stellung, da sie nun aus Methylchinolinsäure und Lepidin entstanden ist, so muss in diesen beiden Körpern, ebenso wie in der Homonicotinsäure die Methylgruppe in γ-Stellung stehen. Weil nun aber die Homonicotinsäure das eine Oxydationsprodukt des Collidins ist, so kann man mit Recht schliessen, dass die Methylgruppe im Collidin in γ-, die Aethylgruppe aber — wegen Entstehung der Cinchomeronsäure als zweiten Oxydationsproduktes — in β-Stellung steht. Das Collidin müsste somit der von Oechsner de

Coninck[1]) aus Bruncin gewonnenen Base identisch sein, doch stand dem die bedeutende Siedepunktsdifferenz entgegen.

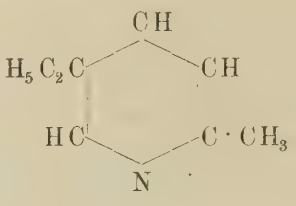
Später setzte Dürkopf seine Untersuchungen bezüglich der Constitution des Aldehydcollidins gemeinsam mit Schlaugk[2]) fort und zeigte, dass seine Vermutung bezüglich der Stellung der Alkylgruppen irrig gewesen war. Inzwischen hatte er ausserdem sein neues Verfahren zur Darstellung des Aldehydcollidins aufgefunden, so dass ihm zu seinen Versuchen weit grössere Mengen der Base zur Verfügung standen. — Die Genannten führten die Base durch gemässigte Oxydation in die Methylmonocarbonsäure über, diese Säure erhitzten sie mit überschüssigem, gelöschtem Kalk und fraktionierten das Destillat. Die Base ging glatt bei 128° über, ein Beweis, dass statt des erwarteten γ-Picolins α-Picolin entstanden war, dessen Identität mit der von Lange dargestellten Base noch ausserdem durch das spezifische Gewicht und das Quecksilberdoppelsalz festgestellt wurde. Die durch gemässigte Oxydation entstandene Säure war also nicht Homonicotinsäure.

Auch die Dicarbonsäure, die sich bei weiterer Oxydation des Collidins bildet, war von ihnen falsch gedeutet worden. Nach ihren Eigenschaften konnte jetzt nur noch die α-γ-Stellung, oder die α-β-Stellung in Betracht kommen. Sie konstatierten bei der Säure folgendes: ihr Schmelzpunkt liegt bei 236°, und sie besitzt ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° verloren geht. Auf Grund dieser Thatsachen war ihre Identität mit der Isocinchomeronsäure nachgewiesen. Die letzten Zweifel beseitigten sie noch dadurch, dass sie ihre Säure in Nicotinsäure mittelst Eisessig überführten, also die α-Carboxylgruppe abspalteten, wie es Weidel und Herzig[3]) bei der Isocinchomeronsäure gelungen war.

---

[1]) Bull. soc. chim. 42. 100.
[2]) Ber. 20. 1660. Ber. 21. 294.
[3]) Monatshft. f. Chem. I. 1880. 5 u. 7.

Nach diesen Untersuchungen konnte die Constitution des Collidins in folgender Weise



als erwiesen betrachtet werden.

Die genaue Kenntnis des Baues des Collidinmoleküles, und die grosse Reaktionsfähigkeit der Base selbst zeitigten nun eine Reihe sehr schöner Arbeiten, von denen hier nur auf die wichtigsten etwas näher eingegangen werden soll. —

Dürkopf[1]) unterwarf die Base der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg. Das so erhaltene Copellidin ist eine ölige, stark alkalische, farblose, licht- und luftbeständige Flüssigkeit vom Siedepunkte 162—164°. Da diese Base ein sekundäres Amin darstellte, so musste sich das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Säureradikale ersetzen lassen; die Richtigkeit dieser Vermutung wurde dadurch bewiesen, dass das Copellidin mit Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid behandelt, thatsächlich zwei neue Körper lieferte. —

Auch die Einführung von Alkoholradikalen gelang. Durch Lösen der reduzierten Base in Methylalkohol und Zusatz von Jodmethyl stellte derselbe Forscher das Dimethylcopellidiniumjodid dar, aus welcher Verbindung er durch Zerlegung mit Kali eine Base von der Formel $C_8H_{13}CH_3N$ abschied, die grosse Aehnlichkeit mit dem Collidin zeigte.

---

[1]) Ber. 18. 920 u. d. f. S.

An diese Arbeiten schliessen sich eng die von Levy und Wolfenstein[1]) ausgeführten an, die das durch Reduktion des Aldehydcollidins entstandene Copellidin in zwei isomere Körper spalteten; nämlich in das Copellidin vom Siedepunkte 162—164° und in das Isocopellidin vom Siedepunkte 160—165°. Die Trennung dieser beiden Körper gelang ihnen durch die Darstellung ihrer salzsauren Salze, die bezüglich ihre Löslichkeit in Aceton grosse Verschiedenheiten aufweisen. Beide Basen wurden in ihre optischen Componenten gespalten, so dass vier Basen isoliert wurden die folgende charakteristischen Merkmale[2]) zeigten:

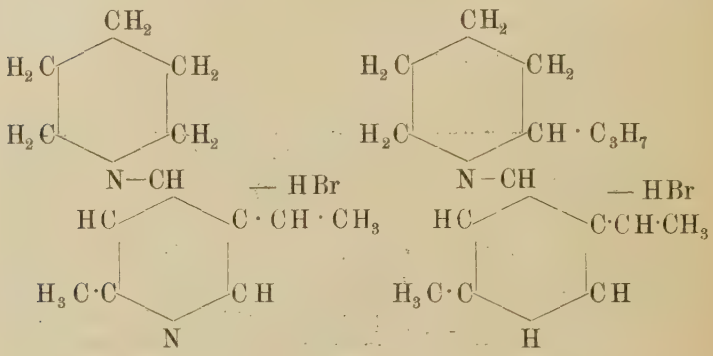
| | | Sch. P.-v-H Cl Salz. | Drehungsver. d. Comp. |
|---|---|---|---|
| Copellidin | S. P. 162,2-162,5 | 173° | [α] D = + 36,93° |
| „ | „ 162—164 | 215° | [α] D = − 16,26° |
| Isocopellidin | „ 161,8-162,2 | zerfliesslich | [α] D = − 57,03° |
| „ | „ 162—164 | zerfliesslich | [α] D = + 4,23° |

Kundsen[3]) stellte durch Behandeln der salzsauren Lösung des Aldehydcollidins mit Brom das β'-Bromaethyl-α-picolin von der Formel $CH_3C_5H_3NCHBrCH_3$ dar. Durch Kochen des Pikrates dieses Körpers mit viel Wasser gelangte er zu einem bromfreien Pikrate, aus dem er durch vorsichtiges Zersetzen mit Natronlauge eine Base — das α-Picolyl-β'-Methylalkin — als wasserhelles, dickflüssiges Oel vom Siedepunkte 240° erhielt. — Auf sein β'-Bromaethyl-α-picolin liess er alkoholische Methylaminlösung und alkoholische Anilinlösung einwirken[4]). Er stellte auf diese Weise das Methylamidocollidin

---

[1]) Ber. 28. 2. 2270.
[2]) Ber. 29. 1. 1959.
[3]) Ber. 25. 2. 2986.
[4]) Berl. 28. 2. 1759.

$C_6H_6NCH(NHCH_3)\cdot CH_3$ vom Siedepunkte 223—225°, und das Anilidocollidin $C_6H_6NCH(NH\cdot C_6H_5)CH_3$, einen rötlich gefärbten, in Prismen krystallisierenden Körper, vom Schmelzpunkte 145—146°, dar. In Gemeinschaft mit Wolfenstein[1]) lagerte er dann an das Bromcollidin sekundäre Basen an, und zwar das Piperidin und das Coniin. Der Versuch gelang in beiden Fällen, die Constitution der entstehenden Basen war folgende:




Die erste Base siedete bei 279—282°.

Einhorn und Liebrecht hatten gezeigt, dass α-Picolin mit Chloral Additionsprodukte bilden konnte, aus denen Pyridylmilchsäure und Pyridylacrylsäure dargestellt werden konnten. Analog dieser Reaktion liess Schubert[2]) Chloral auf Aldehydcollidin einwirken. — Durch Erhitzen beider Substanzen mit einem Zusatze von Amylacetat gewann er das β′-Aethylpyridyl-α-trichloroxypropan $C_5H_3NC_2H_5CH_2CH$ $OH\cdot CCl_3$ als weissen, schön krystallisierten Körper, aus dem er durch vorsichtiges Behandeln mit heisser Kaliumcarbonatlösung die β′-Aethylpyridyl-α- Milchsäure nach der Gleichung:

[1]) Ber. 28. 2275.
[2]) Ber. 27. 1. 86.

$$2\,C_5H_3NC_2H_5\cdot CH_2CHOH\cdot CCl_3 + 4K_2CO_3 = 2\,C^5H_3NC_2H_5\cdot CH_2CHOH\cdot CO_2K + 6KCl + 4CO_2.$$

gewann. Beim Eindampfen der Mutterlaugen hinterblieb ein Syrup, der durch Uebergiessen mit Chloroform zur Erstarrung gebracht wurde. Löst man diesen festen Körper in Chloroform, so erhält man aus der Lösung durch Fällen mit Ligroin die Pyridylaethylacrylsäure $C_5H_3NC_2H_5CH:CHCO_2K$.

Von ganz besonderem Interesse sind aber die mit dem Collidin und Aldehyden ausgeführten Condensationen, da auch meine Arbeit in dieses Gebiet gehört. —

Durch Einwirkung von Aldehyden auf α-substituierte Pyridinbasen gelangt man unter geeigneten Bedingungen zu Verbindungen, die nach einem Vorschlage Ladenburgs als Alkine bezeichnet wurden.

Man verstand unter Alkinen sauerstoffhaltige, im allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, die neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols besitzen, also imstande sind Aether zu bilden.

Der erste der sauerstoffhaltige Aminbasen darstellte war Wurtz. Er liess Ammoniak oder substituirte Ammoniake auf Glycolchorhydrine und Aethylenoxyd einwirken. Die Reaktion verlief folgendermassen:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot Cl \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + HCl$$

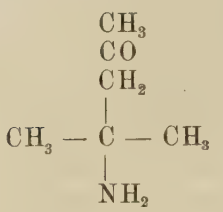
und

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

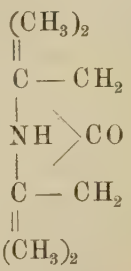
Im ersten Falle wurde das Chloratom durch eine Amingruppe ersetzt, im zweiten addierte sich Ammoniak derart, dass eine Amingruppe gebildet wurde, und der letzte Wasser-

stoff mit dem Sauerstoff des Aethylenoxydes zu Hydroxyl zusammentrat.

Aehnliche sauerstoffartige Basen stellte Heintz[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton dar. Es entstanden daraus das Diacetonamin und das Triacetonamin.



Diacetonamin



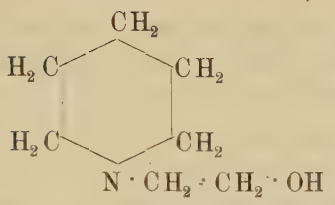
Triacetonamin

Durch Reduktion mit Natriumamalgam nahmen beide Körper zwei Atome Wasserstoff auf und gingen in Di- und Triacetonalkamine über.

Nachdem Ladenburg[2]) durch seine Studien über das Tropin zu einer neuen Körperklasse, den Alkëinen, geführt worden war, war er sofort bestrebt, derartige Körper von Alkinkonstitution aufzufinden. Eine grosse Anzahl wurden von ihm und seinen Schülern dargestellt. Als allgemein anwendbare Methode giebt er folgende an: Durch Behandlung von sekundären Aminbasen mit gechlorten Alkoholen entstehen die Chlorhydrate von Alkinen. Auf diese Weise erhielt er sowohl Verbindungen, die wie das Tropin sich vom Pyridin ableiten, als auch Basen, die nur alipathische Reste enthalten. So entsteht zum Beispiel aus Piperidin und Aethylenchlorhydrat das Piperäthylalkin:

---

[1]) Ann. 174. 154. 178. 305.
[2]) Ann. 183. 290.—183. 303



Es wurden von Ladenburg noch eine ganze Reihe ähnlicher Körper dargestellt, auf die indessen hier nicht mehr weiter eingegangen werden soll.

So hatte man also zahlreiche Condensationsprodukte in der Chinolin- und Pyridinreihe unter Wasseraustritt dargestellt. Nun war es anzunehmen, wenigstens deuteten die aldolartigen Zwischenprodukte darauf hin, dass es unter geeigneten Bedingungen gelingen müsse, Aldehyde ohne Wasseraustritt an substituirte Pyridin- und Chinolinabkömmlinge zu addieren. Nach langen vergeblichen Bemühungen gelang es Ladenburg, auch diese Bedingungen zu ermitteln, und er sah sich dadurch genötigt, den Begriff: Alkine zu erweitern, als er nun nicht mehr nur tertiäre, sondern alle Amine mit Carbinolgruppen als Alkine bezeichnete[1]).

Durch diese Erweiterung des Begriffs fällt nun unter die Klasse der Alkine eine grosse Reihe von Körpern, die schon lange vor der Aenderung der Namensbezeichnung bekannt waren. So z. B. das von Wurtz[2]) dargestellte Oxäthylamin ($NH_2CH_2 \cdot CH_2OH$) und das Trimethyläthoxyliumhydrat[3]), Cholin $OHN(CH_3)_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Auch gehören hierhin die Verbindungen, deren Synthesen Ladenburg sofort nach Einführung des Namens Alkin veröffent-

---

[1]) Ber. 22. 2583.

[2]) Ann. 121. 221.

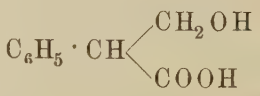
[3]) Chem. Centr. 1876. 554.

lichte, und die sich von den eben beschriebenen nur dadurch unterschieden, dass die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkylradikale ersetzt sind. Hierin gehören

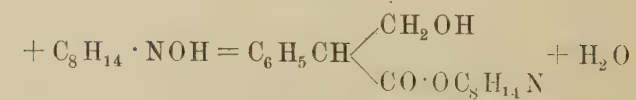
Das Diäthylpropylglycolin $(C_2H_5)_2NCH_2CHOH\cdot CH_2OH$ und das Piperpropylglycolin $C_5H_{10}>NCH_2CHOHCH_2OH$, und die betreffenden Aminbasen von Roth[1]).

Auch in der aromatischen Reihe sind Alkine bekannt. Bei seinen Studien über das Tyrosin erhielt Ladenburg das Oxäthenanilin[2]), das später von Demole näher beschrieben wurde.

Da die Alkine Alkohole sind und als solche ein typisches, leicht vertretbares Wasserstoffatom besitzen, so liessen sich aus ihnen eine Reihe von Abkömmlingen herleiten. Es wurden durch Ersatz des Wasserstoffes durch Säureradikale Ester gebildet, die Alkeïne genannt werden. Als erstes dieser Alkeïne wurde das Atropin von Ladenburg[3]) aus Tropasäure und Tropin:



Tropasäure



Tropin Atropin

dargestellt.

Als letzte Kategorie der Alkinderivate mögen noch die Alkidine und deren Hydroverbindungen angeführt werden. Unter diesen Körpern versteht Ladenburg sauerstofffreie Basen, die durch Wasser entziehende Mittel aus den Alkinen ent-

---

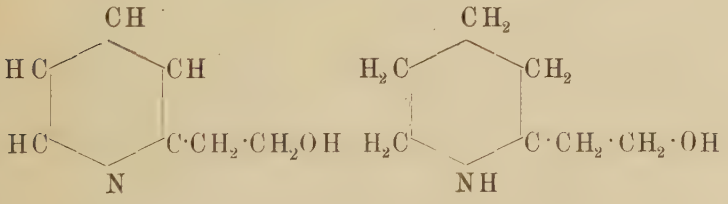
[1]) Ber. 15. 1149.
[2]) Ber. 6. 129.
[3]) Ann. 217. 75.

stehen[1]), und die auch in reichlicher Anzahl von Ladenburg und seinen Schülern dargestellt worden sind, so das

Vinyldiaethylamin $(C_2H_5)_2N\cdot CH\cdot CH_2$ und das α-Vinylpyridin $C_5H_4NCH\cdot CH_2$.

Die Hydroverbindungen der Alkidine entstehen durch Reduktion der letzteren mit Natrium und absolutem Alkohol. Hierhin gehört auch das von Ladenburg synthetisch dargestellte Coniin, das durch Reduktion des α-Allylpyridin erhalten wurde[2]).

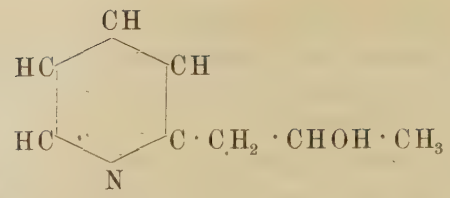
Die neue Synthese Ladenburgs, durch Anlagerung von Aldehyd an substituirte Pyridinbasen und Chinolinbasen ohne Wasseraustritt zu Alkinen zu gelangen, zeigte sich auch einer grossen Ausdehnung und Anwendbarkeit fähig. Den ersten Versuch stellte genannter Forscher mit α-Picolin und Formaldehyd[3]) an. Aus dieser als α-Picolylalkin bezeichneten Base, der folgende Konstitutionsformel zukommt, stellte er durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das α-Pipecolylalkin[4]) dar.

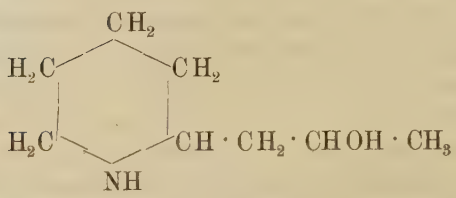



In analoger Weise wie dieser Körper wurde das α-Picolylmethylalkin[5]) durch Einwirkung von Acetaldehyd auf α-Picolin erhalten; es wurde zu α-Pipecolylmethylalkin reduziert.

---

[1]) Ber. 15. 1147.
[2]) Ber. 19. 439.
[3]) Ber. 22. 2584.
[4]) Ber. 22. 2585.
[5]) Ber. 22. 2588.

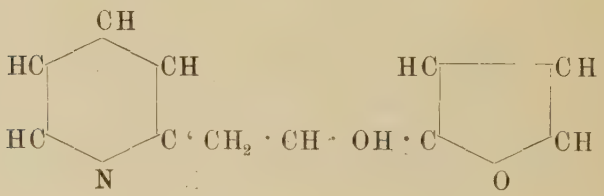




Durch Einwirkung von Propionaldehyd wurde das α-Picolyläthylalkin dargestellt, dessen Constitutionsformel in voller Analogie mit der des α-Picolylmethylalkin ist.

Uebereinstimmend mit den vorigen Fällen wurde das α-Picolylfurfurylalkin[1]) aus α-Picolin, Furfurol und Wasser gewonnen.

Seine Constitutionsformel ist folgende:



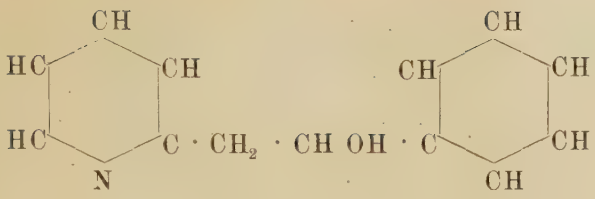
Durch Reduktion wurde das Pipecolylfurylalkin erhalten.

Roth[2]) lagerte dann den Benzaldehyd und den Ortho-Nitrobenzaldehyd an das α-Picolin an und erhielt dadurch das Phenyl-α-Picolylalkin, beziehungsweise den entsprechenden Nitrokörper, von deren Constitutionsformeln ich nur die des ersteren angebe.

---

[1]) Ber. 23. 2693.

[2]) Ber. 33. 3476.




Auf diese Weise war es gelungen, eine neue Reihe von Aldolbasen darzustellen, nämlich die mit zwei aromatischen Kernen. Diese Versuche wurden von mir bezüglich des Aldehydcollidins, das ja auch eine in α-Stellung methylirte Pyridinbase ist, fortgesetzt und vollständig analoge Resultate mit den von Roth erhaltenen erzielt.

## Experimenteller Teil.

Zwecks Gewinnung der Base $C_{15}H_{16}N_2O_3$ wurden 12 g Aldehydcollidin, das nach dem Vorgehen Plaths[1]) durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd im Autoclaven auf 200° dargestellt worden war, — vom Siedepunkte 174 bis 177° — und 15 gr Orthonitrobenzaldehyd mit einem Zusatze von 6 gr Wasser in Röhren eingeschmolzen und zehn Stunden lang auf 150° erhitzt. —

Es sei mir erlaubt, der chemischen Fabrik vormals Meister, Lucius u. Brüning zu Hoechst am Main, die mir in liebenswürdigster Weise den Orthonitrobenzaldehyd zur Verfügung stellte, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. Ich will ferner nicht unerwähnt lassen, dass der Aldehyd so rein war, dass er direkt in Arbeit genommen werden konnte, ein vorheriges Umkrystallisieren also nicht nötig war. Der Schmelzpunkt des Aldehyds lag zwischen 44 und 45°.

Nach dem Erhitzen stellte der Röhreninhalt zwei Flüssigkeitsschichten dar, eine dunkelbraune, mehr ölige, und darüber eine hellgelbe, wässrige. Druck war, wie sich beim Oeffnen der Röhren zeigte, nicht vorhanden, es herrschte dagegen ein scharfer Collidingeruch. Ein Festwerden der Base in den Röhren selbst, wie es Baurath[2]) vom α-Stilbazol angiebt, konnte niemals beobachtet werden, auch nicht nach

[1]) Ing. Diss. 32.
[2]) Ing. Diss. 16.

mehrtägigem Stehen. — Bei der Weiterverarbeitung wurde der Inhalt von je fünf Röhren mit zusammen 60 gr Aldehydcollidin mit Salzsäure aufgenommen, in einen Kolben gespült, die Röhren mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser ausgespült und aus dem Reaktionsgemische der unverändert gebliebene Orthonitrobenzaldehyd entfernt. — Anfangs pflegte ich den Aldehyd mit überhitzten Wasserdämpfen abzudestillieren, ich überzeugte mich aber bald, dass die Entfernung des Aldehyds schneller und ebenso rationell ausgeführt werden konnte, wenn man die salzsaure Lösung zwei oder drei Mal mit Aether ausschüttelte. Bei richtig geleitetem Erhitzen ist die Menge des unverbrauchten Aldehyds nur sehr gering.

Ich möchte an dieser Stelle gleich die Bemerkung machen, dass beim Erhitzen der Röhren die Temperatur möglichst genau bei 150° gehalten werden muss. Denn sinkt sie einerseits zu weit unter diesen Punkt, z. B. noch unter 140°, so trennen sich bei der weiteren Verarbeitung der Aldehyd und die Base wieder glatt von einander, obwohl der Röhreninhalt ebenfalls die oben angegebene charakteristische Braun- resp. Gelbfärbung zeigt; steigt anderseits die Temperatur zu weit über 150°, so verschmiert der Röhreninhalt vollständig, und die reine Base ist nur sehr schwer und mit grossen Verlusten zu gewinnen.

Bei der weiteren Verarbeitung des Kolbeninhaltes verfuhr ich folgendermassen:

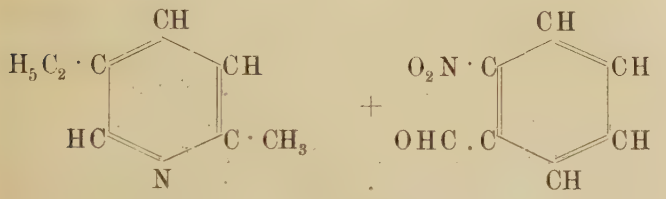
Die salzsaure Lösung wurde mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in Form eines braunen, schwammigen Körpers abschied, dem noch deutlich ein scharfer Geruch nach Collidin anhaftete. Zur Entfernung des unveränderten Aldehydcollidins wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach der Destillation hinterblieb die Base in Form eines dunkelbraunen, körnigen Rückstandes im Kolben. Zur Reinigung der Base wurde der Kolbeninhalt nochmals salzsauer gemacht, die Lösung zur Entfernung der verunreinigenden Kohlenwasserstoffe mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, und dann wiederum die Base durch festes Alkali abgeschieden.

Jetzt erschien sie als eine hellgelbe, breiige Masse, die jedoch beim Schütteln mit kaltem Wasser zu einem Krystallkomplexe erstarrte. Die Ausbeuten an Rohbase sind recht bedeutend, sie betragen ca. 70% des angewandten Aldehydcollidins, durch das häufige Umkrystallisieren treten indessen so bedeutende Verluste ein, dass die Ausbeuten an reiner Base nur noch ca. 50% der Ausgangsbase betragen. Diese Verluste werden indessen wieder dadurch ausgeglichen, dass das unverändert gebliebene Aldehydcollidin zurückgewonnen und wieder in Arbeit genommen werden kann.

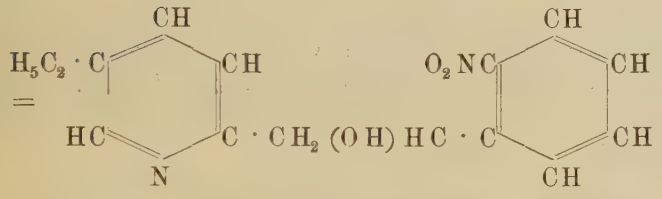
Die Rohbase wurde zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt, diese Operation wurde mehrere Male wiederholt.

Das Orthonitro - Phenyl - β - Aethyl - α - Picolyl-Alkin — $NO_2 C_6 H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5 H_3 N \cdot C_2 H_5$ — ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Base, löst man sie in Alkohol und fällt dann mit Wasser, so tritt zuerst eine milchige Trübung auf aus der sich beim Schütteln die Base in Form von zierlichen weissen Krystallnädelchen abscheidet. Bei langsamem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet sie lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, die besonders schön weiss gefärbt sind, wenn man die alkoholische Lösung mehrmals mit Tierkohle aufgekocht hat. Der Schmelzpunkt der reinen, im Trockenschranke bei 100° getrockneten Base liegt bei 110°. In Wasser ist die Base vollkommen unlöslich, desgleichen in Chloroform; von Aether wird die Base nur beim Erwärmen gelöst, während sie sehr leicht in Alkohol und Aceton löslich ist. — Gegen Lakmus reagiert die Base nicht weder im feuchten noch im trockenen Zustande, dagegen zeigt sie in alkoholischer Lösung deutliche Blaufärbung. (Fluorescenz) — Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig. — Bei längerem Stehen an der Luft nehmen die ursprünglich weissen Krystalle eine hellgelbe Färbung an. In Alkohol ebenso wie in Salzsäure löst sich die Base mit gelber Farbe.

Was die Constitution der Base anbetrifft, so ist in voller Analogie mit dem von Roth[1]) im Winter 1899—1900 dargestellten Ortho - Nitro - Phenyl - α - Picolyl - Alkin die folgende:



gleich



Zur Bestätigung, dass ein Körper von der Formel — $C_{15}H_{16}N_2O_3$ — entstanden war, wurden die folgenden Analysen ausgeführt, wozu die Base zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Trockenschranke bei 100° getrocknet worden war.

I. 0,1593 gr Substanz ergaben 0,3866 gr $CO_2$ und 0,0873 gr $H_2O$.

II. 0,1707 gr Substanz ergaben 0,4148 gr $CO_2$ und 0,0935 gr $H_2O$

III. 0,2024 gr Substanz ergaben 18,3 ccm N, (15° u. 754 mm)

| Berechnet für | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{16}N_2O_3$ | I. | II. | III. |
| C = 66,17% | C = 66,18% | 66,28% | — |
| H = 5,88% | H = 6,08% | 6,07% | — |
| N = 10,29% | N = — | — | 10,56% |

1) Ber. 33. 3476.

## Salze des Ortho-Nitro-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin.

### Das Golddoppelsalz.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot C_2H_5 \cdot HClAuCl_3.$$

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so fällt sofort ein grünlich-gelber, schmieriger Niederschlag, der beim Schütteln mit kaltem Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Mehrmaliges Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser genügt, um das Salz vollständig analysenrein zu erhalten. Aus heissem Wasser krystallisiert es in Form von kleinen, zierlichen Nädelchen, die sternförmig gruppiert sind, aus Alkohol konnte es nur schlecht krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt des im Exsiccator getrockneten Salzes liegt bei 138°; es löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, in kaltem Wasser ist es unlöslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:
0,2011 gr Substanz ergaben 0,0654 gr Au

| Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_3HCl \cdot AuCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| Au = 32,24% | Au = 32,52%. |

### Das Platindoppelsalz.

$$(NO_2 \cdot C_6 \cdot H_4 \cdot CHOH. CH_2 \cdot C_5 \cdot H_3 NC_2 H_5 HCl)_2 PtCl_4$$

Das Platindoppelsalz wird in ganz analoger Weise wie das Goldsalz dargestellt. Es fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als schön orangerot gefärbter, krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in Alkohol oder in salzsäurehaltigem Wasser löst. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man es in Form von zierlichen Krystallrosetten, die bei 161° schmelzen. Durch Waschen mit kaltem Wasser wird es, ebenso wie das Goldsalz, völlig rein erhalten.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgendes:

0,1977 gr Substanz ergaben 0,0409 gr Pt

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $(C_{15}H_{16}N_2O_3HCl)_2\ PtCl_4$ | |
| Pt = 20,46% | Pt = 20,68% |

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(NO_2 \cdot C_6H_4CHOH \cdot CH_2 . C_5 \cdot H_3N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2\ HgCl_2$.

Wird die salzsaure Lösung der Base mit Quecksilberchlorid behandelt, so beobachtet man zuerst das Auftreten einer milchigen Trübung, bei weiterem Zusatze von Quecksilberchlorid geht diese in einen braunen, ölartigen Körper über, aus dem sich nach starkem Schütteln mit viel kaltem Wasser das Salz in Form von zierlichen weissen Krystallrosetten abscheidet. Das Salz ist, ebenso wie die beiden vorhergehenden, leicht in Alkohol oder in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Am reinsten erhält man es, wenn man es aus heissem Wasser umkrystallisiert. — Bei längerem Stehen an der Luft geht die ursprünglich weisse Farbe der Substanz in eine schwach gelbe über. — Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2352 gr ergaben 0,0611 gr HgS

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $(C_{15}H_{16}N_2O_3HCl)_2\ HgCl_2$ | |
| Hg = 22,52% | Hg = 22,41% |

Eine charakteristische Eigenschaft aller Salze des Ortho-Nitro-Phenyl-3′-Aethyl-α-Picolyl-Alkins ist die, zuerst in Form öliger Körper auszufallen, die dann nach längerem Schütteln mit kaltem Wasser zu gut krystallisirten Körpern erstarren.

## Reduktion des Ortho-Nitro-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl- zu Ortho-Amido-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin mit Zinn resp. Eisen und Salzsäure.

Da es seinerseits Schuftan und Roth gelungen war die von ihnen dargestellten Nitroverbindungen bei Anwendung schwächerer Reduktionsmittel in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen, lag es also auch in meinem Falle im Bereiche der Möglichkeit die in der Base enthaltene Nitrogruppe zur Amidogruppe reduzieren zu können.

Was die einzelnen Verfahren anbetrifft, die bei dieser Operation eingeschlagen wurden, so sind sie sehr mannigfaltig. Es seien hier kurz die folgenden erwähnt:

Zinin[1]) reduzierte mit alkoholischem Schwefelammonium.
Hofmann[2]) mit Zink und Salzsäure.
Bechamp[3]) mit Eisenfeile und Essig- oder Salzsäure,
Roussin[4]) mit Zinn und Essig- oder Salzsäure, oder einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.
Wöhler[5]) mit arsenigsaurem Natrium und Natronlauge.
Gabriel[6]) mit Ferrosulfat und Barytwasser oder Ammoniak.

Von mir wurden die Verfahren von Bechamp und Roussin angewandt; ich erzielte in beiden Fällen die gleichen Resultate.

Je 15 gr reinster Nitrobase wurden im Rundkolben in stark verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung 40 gr Zinn resp. Eisen hinzugefügt.

Nun wurden nach und nach ca. 60 gr konzentrierter Salzsäure zugesetzt. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, so dass es zweckmässig ist auf den Kolben ein langes Steigrohr zu setzen, da andernfalls durch das Aufsteigen der

---

[1]) Bull. scient. 10. 18.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 55. 200.
[3]) Ann. Chem. 3. 42. 401 Ann. Chem. Pharm. 92. 402.
[4]) Ber. 15. 2105.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 102. 127.
[6]) Ber. 15. 2299.

Masse beträchtliche Verluste eintreten können. Auch thut man gut, den Kolben von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser zu setzen, da sich die Masse sehr stark erwärmt. Nach einiger Zeit lässt die Reaktion nach, und man erwärmt dann das Ganze so lange auf dem Wasserbade, bis alles Metall gelöst ist; in beiden Fällen dauert die vollständige Lösung des Metalles einige Stunden. Beim langsamen Erkalten scheidet sich je nach Anwendung von Zinn oder Eisen, eine weiss- resp. rotgefärbte Krystallmasse, wahrscheinlich das Metalldoppelsalz der Base, ab. Diese Salze werden wiederum in Wasser gelöst, und die Lösung von der abgeschiedenen Kohle und den andern Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch sowohl die Base, wie auch das Metallhydroxyd gefällt wurden. Der Niederschlag wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. —

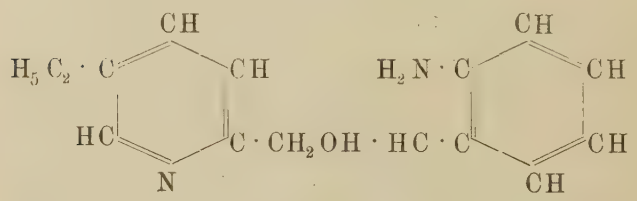
Bei der Reduktion mit Zinn setzt man dann am besten soviel Natronlauge zu, bis der grösste Teil des ausgefällten Zinnhydroxyds wieder in Lösung gegangen ist. Die Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff ist darum nicht ratsam, weil man tagelang das Gas in die am besten erwärmte Lösung einleiten muss, um eine völlige Fällung zu erreichen. —

Der völlig trockene Niederschlag wurde nun in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nur die Base ging in Lösung, während das Metallhydroxyd als dunkler Niederschlag zurückblieb.

Die Lösung wurde abfiltriert und stark mit Wasser versetzt, es trat eine milchige Trübung auf, aus der sich beim Schütteln die Amidobase als ein gelber, nur undeutlich krystallisierter Körper abschied. Zur weiteren Reinigung wurde die Base wiederum in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Die Ausbeuten an Amidobase sind sehr schlecht, sie betragen nur zwei Prozent der angewandten Nitrobase, ich glaube diesen Umstand damit erklären zu

können, dass die Base wegen ihrer ausserordentlich grossen Löslichkeit in Alkohol durch Wasser niemals ganz vollständig ausgefüllt werden kann, man also beim Umkrystallisieren bedeutende Verluste erleidet.

Das Ortho- Amido- Phenyl- $\beta'$- Aethyl -$\alpha$- Picolyl- Alkin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5 \cdot H_3N \cdot C_2H_5$ ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper. Die Base bildet kleine, nur schlecht ausgebildete, gelbe Krystallnädelchen, deren Schmelzpunkt bei 76° liegt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, in heissem Wasser ist sie spurenweise löslich, in kaltem ganz unlöslich; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. In voller Analogie mit der Nitrobase ist die Formel der Amidobase die folgende:




Die Richtigkeit der Formel wurde durch die folgenden Analysen der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz bewiesen.

I. 0,1526 gr Substanz ergaben 0,4174 g $CO_2$ und 0,1035 gr $H_2O$

II. 0,1804 gr Substanz ergaben 18,2 ccm N, gemessen bei t = 16° und 756 mm Druck.

| Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 74,33% | C = 74,59% |
| H = 7,43% | H = 7,53% |
| N = 11,57% | N = 11,78% |

**Salze des Ortho-Amido-Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin.**

Löst man die Base in Salzsäure und dampft die Lösung vorsichtig ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz als brauner schmieriger Rückstand, der sich nicht in feste Form überführen lässt. Nimmt man diesen Rückstand mit Alkohol auf und setzt Aether zu der Lösung, so fällt:

Das salzsaure Salz.

$NH_2 C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot C_2H_5 HCl.$

Das salzsaure Salz ist ein weisser, krystallinischer Körper, der sich beim längeren Stehen an der Luft bräunt. Es löst sich leicht in Alkohol oder in salzsäurehaltigem Wasser, in Aether ist es vollkommen unlöslich, es wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt; sein Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1537 gr Substanz ergaben 0,3640 gr $CO_2$ und 0,0965 gr $H_2O$

| Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2OHCl$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 64,74% | C = 64,58% |
| H = 6,83% | H = 6,98% |

Das Golddoppelsalz.

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOHCH_2 C_5H_3N \cdot C_2H_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3.$

Setzt man zur salzsauren Lösung der Base Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz als roter, krystallinischer Niederschlag. Es löst sich leicht in Alkohol und in salzsäurehaltigem Wasser, durch Umkrystallisieren aus letzterem wird es gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117°

Die Analyse ergab folgendes:

0,1948 gr Substanz ergaben 0,0664 gr Au

| Berechnet für: $C_{15}H_{18}N_2OHCl \cdot AuCl_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| Au = 33,91% | Au = 34,03% |

### Das Platindoppelsalz.

$(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2C_5H_3N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz ist ein orangeroter, krystallinischer Niederschlag, der dadurch entsteht, dass man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, es bildet sternförmig gruppierte Kristalle, die bei 134° schmelzen.

Das Salz löst sich wie die vorigen leicht in Alkohol und in salzsäurehaltigem Wasser.

Analyse: 0,1777 gr Substanz ergaben 0,0391 gr Pt

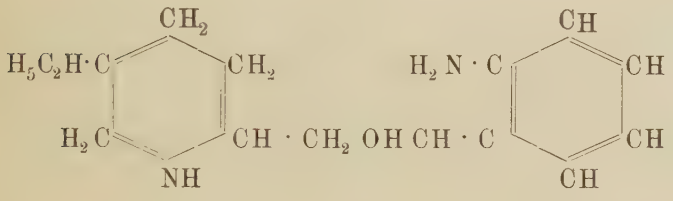
| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{15}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$ | |
| $Pt = 21{,}80\%$ | $Pt = 22{,}00\%$ |

---

## Reduktion des Ortho-Nitro-Phenyl-β′-Aethyl-α-Picolyl-Alkin mit Natrium und Alkohol.

Die Nitrobase wurde nach der Ladenburg'schen Methode der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen und zwar in der Weise, dass ich zur erwärmten alkoholischen Lösung der Base das Natrium fügte und dann allmählich den Alkohol zufliessen liess. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt mit viel Wasser versetzt, der unverändert gebliebene Alkohol abdestilliert, und schliesslich die Base, die sich in Form eines dunkelbraunen Oeles abgeschieden hatte, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und eingedampft. Als Rückstand hinterblieb das salzsaure Salz in Form eines dunkelbraunen, schmierigen Körpers, der sich weder durch tagelanges Stehen im Vacuumexsiccator, noch durch Abpressen auf dem Thonteller, noch durch Eintragen in eine Kältemischung zur Erstarrung bringen liess. Aus der Lösung des Salzes versuchte ich die freie Base zu gewinnen, aber auch sie schied sich beim Versetzen mit festem Kali in Form eines gelben Oeles ab, dem ein höchst unangenehmer

Geruch anhaftete, und das sich nicht zur Erstarrung bringen liess. Zur weiteren Reinigung des Körpers nahm ich ihn mit Aether auf, verdunstete denselben und nahm den Rückstand mit Salzsäure auf, und schied nochmals die Base mit Kali als gelbes Oel ab, das ich wegen seiner geringen Menge der Destillation nicht unterwerfen konnte. Dagegen gelang es mir einige Salze der Base darzustellen, durch deren Analyse die Constitution der Base als folgende festgestellt wurde.



Durch die Behandlung mit Natrium und Alkohol war also nicht nur der Pyridinkern, sondern auch die Nitrogruppe reduziert worden.

Folgende Salze der reduzierten Base sind von mir dargestellt und untersucht worden.

### Das Platindoppelsalz.

$$(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4 \cdot$$

Versetzt man die salzsaure Lösung der hexahydrierten Base mit Platinchlorid, so fällt das Platinsalz als dunkelorangerot gefärbter, amorpher Niederschlag, der sich in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser leicht löst, er wird durch Umkrystallisieren aus dem letzteren gereinigt. Das Salz schmilzt bei 126° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1404 gr Substanz ergaben 0,2059 gr $CO_2$ und 0,0710 gr $H_2O$

II. 0,1863 gr ergaben 0,0405 gr Pt

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{15}H_{24}N_2OHCl)_2PtCl_4$ | |
| C = 39,76% | C = 39,99% |
| H = 5,52% | H = 5,62% |
| Pt = 21,54% | Pt = 21,73% |

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2 HgCl_2$.

Das Quecksilbersalz wird in analoger Weise wie die andern Salze dargestellt, es bildet einen weissen, amorphen Körper, der sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser löst; in kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich, es bräunt sich bei längerem Stehen an der Luft.

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0,1633 gr Substanz ergaben 0,2569 gr $CO_2$
und 0,0848 gr $H_2O$

II. 0,1614 gr Substanz ergaben 0,0443 gr HgS

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{15}H_{24}N_2OHCl)_2HgCl_2$ | |
| C = 42,80% | C = 42,91% |
| H = 5,95% | H = 5,77% |
| Hg = 23,71% | Hg = 23,66% |

Das Golddoppelsalz.

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N C_2H_5 HCl AuCl_3$.

Es ist ein gelber amorpher Körper, der in Alkohol und in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich ist, er muss rasch analysiert werden, da das Salz sich schon nach kurzer Zeit zersetzt. Es wurde zur Analyse im Exsiccator getrocknet.

Die Goldbestimmung ergab folgendes:

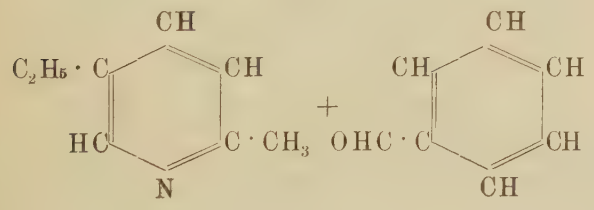
0,1499 gr Substanz ergaben 0,0505 gr Au

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{15}H_{24}N_2OHClAuCl_3$ | |
| Au = 33,56% | Au = 33,67% |

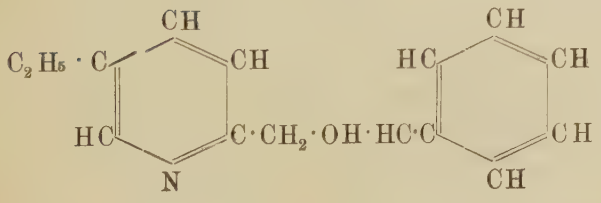
## Ueber Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin.

Es wurden berechnete Mengen Aldehydcollidin und Benzaldehyd mit 6 gr Wasser in Röhren eingeschmolzen und zehn Stunden lang im Bombenofen auf 150° erhitzt. Bei der weiteren Verarbeitung des Röhreninhaltes wurde genau so verfahren wie im ersten Falle. Nachdem das unverändert gebliebene Aldehydcollidin mit Wasserdampf übergetrieben war, schied sich aus der langsam erkaltenden, wässrigen Lösung die Base in Form von grossen, prachtvoll seidenglänzenden Krystalltafeln ab. Die Base wurde abgesaugt und zu völliger Reinigung ein Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es ist unzweckmässig, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, denn sie ist darin ungemein leicht löslich und nur mit grossen Verlusten daraus abzuscheiden, ausserdem bilden die durch Lösen in Alkohol uud Fällen mit Wasser gewonnenen Krystalle nur kleine, matte Nadeln, während die durch Umkrystallisieren aus Wasser dargestellten jene schönen, schon oben erwähnten Formen zeigen.

Die Constitution der Base ist übereinstimmend mit dem ersten Falle die folgende:




gleich



Das Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin ist ein weisser Körper, der in Form von grossen, seidenglänzenden Tafeln krystallisiert. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, etwas schwerer löst er sich in heissem Wasser, in kaltem Wasser ist er absolut unlöslich. Der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Base liegt bei 88°, gegen Lakmus ist er in feuchtem wie in trockenem Zustande unempfindlich, in alkoholischer Lösung dagegen zeigt er deutlich Blaufärbung. Leider sind die Ausbeuten von diesem sonst sehr schönen Körper sehr schlecht.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1403 gr Substanz ergaben 0,4085 gr $CO_2$ und 0,0934 gr $H_2O$

0,1688 gr Substanz ergaben 9,1 ccm. N gemessen bei t=15° und 754 mm Druck.

| Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 79,29% | C = 79,40% |
| H = 7,49% | H = 7,39% |
| N = 6,17% | N = 6,3% |

**Salze des Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin.**

Das Golddoppelsalz.

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 C_6H_4 C_2H_5 HClAuCl_3$.

Das Salz fällt als gelber, sehr schön krystallisierter Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und in salzsäurehatligem Wasser, aus letzterem wurde es auch zum Zwecke seiner Reinigung umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 111°.

Goldbestimmung: 0,1499 gr Substanz ergaben 0,0524 gr Au

| Berechnet für $C_{15}H_{17}NOHClAuCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| Au = 34,8% | Au = 34,9% |

Das Platindoppelsalz.

$(C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_5H_3NC_2H_5HCl)_2PtCl_4$.

Es ist ein orangegelber, sehr schön krystallisierter Körper, den man beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid erhält. — Aus salzsäurehaltigem Wasser wird es umkrystallisiert.

Platinbestimmung: 0,1833 gr Substanz ergaben 0,0419 gr Pt

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $(C_{11}H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$ | |
| $Pt = 22{,}6\%$ | $Pt = 22{,}8\%$ |

# Lebenslauf.

Ich Walther Castner, Sohn des verstorbenen Geschäftsführers Robert Castner, wurde am 26. Januar 1876 in Breslau geboren. Ich besuchte die Vorschule der evangelischen Realschule I und von da ab das Realgymnasium am Zwinger zu Breslau, das ich am 7. September 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Darauf widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, an der Universität Breslau. Am 22. Juli 1901 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Docenten:

Abbegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Scholtz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

# Thesen.

I. Durch neuere Untersuchungen ist die Existenz einer ganzen Zahl radioaktiver Substanzen wahrscheinlich gemacht worden.

II. Die Thielesche Theorie der Partialvalenzen des Kohlenstoffes bietet keine besonderen Vorteile dar.

III. Die Leucitsubstanz ist nicht diumorph.